



TITLE:

高分子の結晶化およびその物理的
・機械的性質におよぼす影響(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

井上, 正一

CITATION:

井上, 正一. 高分子の結晶化およびその物理的・機械的性質におよぼす
影響. 京都大学, 1965, 工学博士

ISSUE DATE:

1965-12-14

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211703>

RIGHT:

氏 名	井 上 正 一 いの うえ まさ かず
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 73 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 12 月 14 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	高分子の結晶化およびその物理的・機械的性質におよぼす 影響
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 河 合 弘 迪 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はポリプロピレン，ポリ-（4-メチルペンテン-1），ポリアミドなどの結晶性高分子をプラスチックとして成形使用するとき問題になる球晶の生成，形態の変化について研究したもので，3編にわたってまとめられている。

第1編はポリマーの溶融および溶融状態からの結晶化速度の研究を述べたもので，8章より成っている。結晶化速度の測定に中速度のシネカメラを偏光顕微鏡に装着し，結晶生長を追跡するという新しい方法を考案して，これにより多くのデータを集めた。結晶化の速度式にはアブラミの式を用い，その結果デルリンでは均一核発生に続いてフィブリル状の結晶生長をなすこと，核生長の界面自由エネルギーとして 15.1 エルグ/cm^2 を得た。一方，結晶の融解熱を種々の溶剤を用いて得た溶解熱より 1594 カロリー/モル であることを求めている。

次に，共重合組成と結晶化の関係の研究としてトリオキサソ-環状エーテル共重合物を合成し，示差熱分析によって調べた。すなわち，環状エーテル成分を増すと結晶化温度が低下するが，結晶粒子の大きさは $140 \sim 160 \text{ \AA}$ で，あまり変化しないと述べている。また，この共重合体の結晶化速度もシネカメラ法で測定し，結晶化速度最大の温度と融点との比は $0.88 \sim 0.90$ の一定値であること，結晶化は表面核発生による生長であるとして核生長の自由エネルギーが 10 エルグ/cm^2 以下であること，共重合成分が増すと生長の温度依存性が小さくなることを見出した。また，結晶化の誘導期が過冷却度の指数関数で表わされること，および過冷却度が 30°C の温度差を境として核発生の機構が変わっていることを指摘している。

次に，ポリ-（3,3-ビスクロルメチルオキサシクロブタン）について結晶化速度と温度との関係を導き，球晶の発生機構を調べた。また，種々の形態の球晶の存在を見出した。さらに，ナイロン-6 の場合はラメラ球晶の生長により分子の折りたたみが起こるとして，折りたたみ面および分子鎖の方向の界面エネルギーをそれぞれ 10.0 および 22.5 エルグ/cm^2 ，臨界核の厚さが $190 \sim 290 \text{ \AA}$ であると計算している。なお，ナイロン-6 を金型で成形するとき金属面に接した部分より核が発生するので，加圧下の結晶化速度

を調べるため $1\sim 2000\text{kg/cm}^2$ の加圧下で行なった。加圧により融点が上昇する係数を調べ、また結晶化速度も増すこと、すなわち、加圧による結晶化を定量的に明らかにした。また結晶ラメラの厚さも加圧により増大し、 2000kg/cm^2 では 1000\AA 以上になることを認めている。

次に、成形物の物理的、機械的性質が結晶化度のほか、球晶の大きさ、およびその分布により著しく影響を受けることを論じ、微細な球晶を含むすぐれた成形物を得るため、ナイロン-6 の核発生助剤を研究した。その結果、ナイロン-66、ポリエチレンテレフタレートのような高融点ポリマーや、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、リン酸鉛、ポリリン酸ソーダのような無機物が有効なことを発見した。なお、これらの助剤を用いると結晶化の誘導期間が著しく短くなること、2-3次元の結晶化が起こるが核の生長そのものにはあまり影響しないこと、これらの助剤の添加により成形加工性が著しく向上し成形品もすぐれたものが得られることを明らかにした。

次に、示差熱分析により結晶化度を測定する方法を研究した。すなわち、示差熱のピークの面積が結晶化度に比例することをナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ポリオキシメチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリ- (3,3-ビスクロルメチルオキサシクロブタン) について確かめた。さらにピークの形、ピークの数と分子量の関係、試料形成時の熔融温度の前効果の影響などについて述べている。次にナイロン-6、ナイロン-11、ポリエチレンのブレンドについての融解および結晶化を研究した。示差熱分析では2つのピークが現われ、2つの成分の寄与が見られること、高融点成分のピーク位置は下がるが低融点成分のそれは変化が小さいこと、融点の低下は稀釈剤効果を考慮したフローリーの式の値よりも小さいことを見出した。一方、低融点成分の結晶化は高融点成分の存在で促進されることを認めている。

第2編には球晶の生長と形態について、特にポリプロピレンとポリ- (4-メチルペンテン-1) の結晶化についての研究がまとめられている。顕微鏡写真による研究から結晶の形態を研究し、ポリプロピレンでは樹枝状の球晶を生ずること、この原因は核の生長が核の発生に比べて速いとき、すなわち結晶の先端の生長速度が側面の生長速度よりも速いときに見られると述べている。アブラミの結晶化の速度式の次数も整数とならない。フィルムをガラス板上にのせて結晶化させると、ガラス板ではさんで結晶化させたときより速度が小さく、またフィルムの厚みが結晶化した部分は厚く、結晶化しない部分は逆に薄くなり、ポリマーの一部が過冷却状態で移動することを観察した。

次に、結晶化ポリマーの熱処理を研究し、熱処理により球晶境界部にクラックが生じ脆化する。

ポリ- (4-メチルペンテン-1) の研究では、結晶生長が偏光顕微鏡では認められないので位相差顕微鏡を用いて観測に成功した。その結果、核発生がファイブシル構造を通じて起り、樹枝状に生長してゆくこと、 50°C 前後でその形態が変っていることを認めた。

第3編は結晶化と成形品の物理的、機械的性質の関係を調べている。種々の結晶化ポリマーの降伏値が結晶化度に比例することを明らかにした。また、変形時のひずみ曲線が微結晶により変化するのはあたかも加硫ゴムにおける充填剤の作用と似ており、耐衝撃性の良好な成形品を得るには、微細な結晶を含むようにすべきであると論じている。

ナイロンプラスチックの場合は、その吸水性が問題になるので、その誘電的性質の周波数依存性を詳

しく研究した。その結果、低水分のときは水はアミド基と水素結合をなし、高水分では水は遊離分子として存在していること、吸水率と結晶化度の関係、吸水率とナイロンの種類との関係などを明らかにした。

次に、ナイロン、ポリカーボネートの成形時の寸法変化として熱膨張係数を調べ、それが極小値および極大値を与える温度があり、特に膨張が極大となる温度（ナイロン 80°C, ポリカーボネート 160°C）以上では寸法の変化が大きい。これらの値は熱処理により変化する。

論文審査の結果の要旨

ポリプロピレン、ナイロンなどの結晶性ポリマーは合成繊維として用いられるほか、成形品（プラスチック）としても近時用いられるようになってきた。この場合、ポリマーの結晶性はプラスチックの物理的、機械的性質を向上するとともに、場合によっては脆化させたりする。その性質は成形時の温度、圧力、加熱速度にも敏感に影響する。この現象はポリマーの結晶化度のほか、球晶の大きさ、その分布などと密接に関係していて、結局、球晶発生速度論的研究が重要となる。著者は市販のナイロン-6, 66, 610, 11, ポリオキシメチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンや著者が自作したポリマーについて、偏光および位相差顕微鏡による観察、シネカメラによる撮影、示差熱分析による研究を行ない、また一方、成形品の物性を機械的性質、誘電的性質について研究している。研究の重要点、独創的な点をあげると次のようになる。

1. 速い結晶化の顕微鏡観察にシネカメラを用いた簡単な装置を工夫自作したこと。この方法でデルリン、ポリ- (3,3-ビスクロルメチルオキサシクロブタン)、ナイロン-6 の結晶化を詳細に解析し、その結晶化速度を明らかにした。また、核生長の界面エネルギーを求めている。
2. 成形加圧による結晶化現象を明らかにした。このため 2000kg/cm² の加圧により結晶の厚さが著しく増大し、1000Å 位のものを得た。
3. 成形品として耐衝撃性のすぐれたものを得るには微細な結晶を多く含むことが必要であることを明らかにし、そのために核発生助剤を研究した。ナイロン-6 に対しては、ナイロン-66, ポリエチレンテレフタレートのような他の結晶性ポリマーや、金属酸化物、金属リン酸塩がすぐれていることを発見した。
4. 示差熱分析におけるピークの面積より結晶化度を測定し、またピークの数、形と種々の大きさの結晶の分布状態の関係を論じた。
5. ポリプロピレンをガラス面上で結晶させるとき過冷却のポリマーの移動が起こり、結晶部が厚く、非結晶部が薄くなることを見出した。
6. ナイロンプラスチックの吸水量と吸水状態を誘電的に調べた。遊離水とアミド基と水素結合している水の存在を述べている。
7. ナイロン、ポリカーボネートの熱膨張係数の温度変化を調べ、その極大点と成形時の寸法変化を述べている。

以上のように、この論文は結晶性ポリマーの成形時の変化を球晶の生長、形態の立場より詳細に調べたもので、実用的な立場よりの文献として極めて貴重なものであり、学術上、工学上寄与するところが多

い。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。